




Alkenols, process for their preparation, their use as fragrances and flavouring compositions containing these alkenols.

Patent number: EP0086945
Publication date: 1983-08-31
Inventor: KAISER ROMAN; LAMPARSKY DIETMAR DR
Applicant: GIVAUDAN & CIE SA (CH)
Classification:
- International: C07C29/40; C07C33/03; C07F3/02; C11B9/00;
C07C29/00; C07C33/00; C07F3/00; C11B9/00; (IPC1-
7): C07C33/03; A23L1/226; A61K7/46; C07C29/40;
C11B9/00
- european: C07C29/40; C07C33/03; C07F3/02; C11B9/00B4
Application number: EP19830100328 19830115
Priority number(s): CH19820000491 19820127

Also published as:

 US4572795 (A1)
 JP58128332 (A)
 EP0086945 (B1)

Cited documents:

 EP0045453

Report a data error here

Abstract not available for EP0086945

Abstract of corresponding document: **US4572795**

The invention is concerned with compounds of the formula: I wherein: R1 is selected from the group consisting of hydrogen and methyl; R2 is selected from the group consisting of normal or terminally singly branched alkyl or alkenyl groups having four to seven carbon atoms provided that: (i) when R1 is hydrogen the alkyl group must have at least five carbon atoms, and (ii) when R1 is methyl, R2 is an alkyl group. This invention is also concerned with odorant compositions containing these compounds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83100328.0

22 Anmeldetag: 15.01.83

51 Int. Cl.³: **C 07 C 33/03**
C 07 C 29/40, A 61 K 7/46
C 11 B 9/00, A 23 L 1/226

30 Priorität: 27.01.82 CH 491/82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 31.08.83 Patentblatt 83/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB LI NL

71 Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme
 CH-1214 Vernier-Genève(CH)

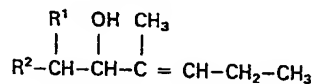
72 Erfinder: Kaiser, Roman
 Weidstrasse 6
 CH-8610 Uster(CH)

72 Erfinder: Lamparsky, Dietmar, Dr.
 Sonnhalde 8
 CH-8602 Wangen(CH)

74 Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al,
 Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255
 CH-4002 Basel(CH)

84 Neue Alkenole(I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I).

57 Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, nämlich neue Alkohole der allgemeinen Formel.



worin R¹ für Wasserstoff und R² für geradkettiges oder endständig einmal verzweigtes C₅₋₇-Alkyl oder C₄₋₇-Alkenyl steht, oder R¹ Methyl und R² geradkettiges oder endständig einmal verzweigtes C₄₋₇-Alkyl darstellt.

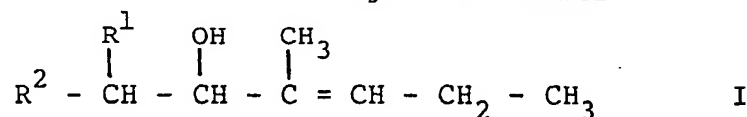
Die Erfindung betrifft auch Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I, ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe.

EP 0 086 945 A1

Ref. 6510/191

5 Neue Alkenole(I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung
von (I) als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem
Gehalt an (I)

10 Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe. Es handelt
 sich dabei um die Verbindungen der Formel



15 worin R^1 für Wasserstoff und R^2 für geradkettiges
 oder endständig einmal verzweigte C_{5-7} -Alkyl oder
 C_{4-7} -Alkenyl steht, oder R^1 Methyl und R^2 gerad-
 kettiges oder endständig einmal verzweigtes C_{4-7} -
 Alkyl ist.

20

Beispiele von C_{4-7} - bzw. C_{5-7} -Alkylresten sind:
 n-Butyl, iso-Butyl, n-Amyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl,
 n-Heptyl, iso-Heptyl. Bevorzugte Reste sind n-Amyl und
 iso-Amyl (insbesondere im Falle von $R^1 = H$) und n-Butyl
 25 bzw. iso-Butyl (insbesondere im Falle von $R^1 = CH_3$).

Beispiele von C_{4-7} -Alkenylresten sind: Methallyl,
 Butenyl, Methylbutenyl, Methylpentenyl, Pentenyl, etc. Die
 endständig verzweigten Alkenyle wie z.B. Methylbutenyl
 30 oder Methylpentenyl sind bevorzugt.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen I bildet
 diejenige mit $R^1 =$ Wasserstoff und $R^2 =$ geradkettiges
 oder endständig einmal verzweigtes C_{5-7} -Alkyl oder C_{4-7} -
 35 Alkenyl. Die gesättigten Reste R^2 wiederum sind bevorzugt.

Ur/11.1.83.

1 Die Formel soll demgemäss insbesondere die sekun-
dären Alkohole:

- | | | |
|----|-----------------------------------|-------|
| | 4-Methyl-undec-3-en-5-ol | (Ia)* |
| | 4-Methyl-dodec-3-en-5-ol | (Ib) |
| 5 | 4-Methyl-tridec-3-en-5-ol | (Ic) |
| | 4,6-Dimethyl-dec-3-en-5-ol | (Id)* |
| | 4,6-Dimethyl-undec-3-en-5-ol | (Ie) |
| | 4,9-Dimethyl-dec-3-en-5-ol | (If)* |
| | 4,6,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol | (Ig)* |
| 10 | | |
| | 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol | (Ih)* |
| | 4-Methyl-3,9-decadien-5-ol | (Ii) |
| | 4-Methyl-3,8(Z)-undecadien-5-ol | (Ij) |
| | 4,9-Dimethyl-3,8-decadien-5-ol | (Ik) |
| 15 | 4,10-Dimethyl-3,9-undecadien-5-ol | (Il) |

in Form ihrer jeweils möglichen Stereoisomeren (cis- bzw. trans-Konfiguration an den Doppelbindungen) umfassen. Die mit einem Stern markierten Verbindungen sind bevorzugt.

20

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

25 Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-2-pentalenal mit einer Verbindung der Formel



worin R^1 und R^2 obige Bedeutung besitzen und X für Halogen steht, umgesetzt.

30

Als Halogenide II kommen alle Halogenide in Frage, doch wird vorzugsweise das Bromid verwendet.

1 Die Umsetzung des Methylpentenals mit der Verbindung
II erfolgt zweckmässigerweise nach den an sich bekannten
Methoden der Grignardreaktion, siehe z.B. Organikum, Org.
chem. Grundpraktikum, Nachdruck 15. Auflage, VEB deutscher
5 Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 617 seq. Man arbeitet
also zweckmässigerweise in Diäthyläther oder einem höheren Alkyl-
äther bzw. in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und bei Temperaturen
von ca. 0-80°C.

10 Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische
Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich
als Riechstoffe eignen.

15 Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung
der Verbindungen I als Riechstoffe.

Das 4-Methyl-undec-3-en-5-ol Ia beispielsweise be-
sitzt einen blumigen fruchtigen und zugleich grün wir-
kenden Geruch, der im Fond durch pudrige, an Schokolade
20 erinnernde Nuancen ergänzt wird, während das 4,6,8-Tri -
methyl-non-3-en-5-ol Ig in erster Linie fruchtige beeren-
artige und zusätzlich angenehm würzige Geruchsnoten be-
sitzt. Im Falle der C₄₋₇-Alkenyllderivate weisen die Pro-
dukte zumeist noch eine überraschende zusätzliche fettig-
25 butterartige Geruchsnote auf.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich aufgrund
ihrer natürlichen Geruchsnoten insbesondere zur Modi-
fizierung von bekannten, z.B.,

30 a) blumigen Kompositionen, (z.B. für Cologne-Typen u.ä.,
Extraits, Seifen und Kosmetika) wo insbesondere die
blumigen Noten intensiviert werden,

35 b) des weiteren aber auch von Chypre- und Fougèretypen,
die durch Zusatz von Verbindungen I "moderner", belebter
wirken und insbesondere einen sehr angenehmen frisch-
grünen Aspekt erhalten (Extrait-Typen und Eaux de Cologne

1 der masculinen Richtung).

Die Verbindungen I verbinden sich mit zahlreichen be-
kannten Riechstoffingredienzien natürlichen oder syn-
thetischen Ursprungs, wobei die Palette der natürlichen
Rohstoffe sowohl leicht- als auch mittel- und schwer-
flüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika
Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen kann,
wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich
ist:

- Naturprodukte: Basilikumöl, Baummoos-Absolue, Berga-
motteöl, Cassisknospen-Absolue, Cedernholzöl, Ciste
Labdanum, Corianderöl, Eichenmoos-Absolue, Elemiöl,
Fichtennadelöl, Galbanum, Geraniumöl, Jasmin-Absolue und
sein synthetischer Ersatz, Jonquille-Absolue, Lavendelöl,
Mandarinenöl, Mastix-Absolue, Palmarosaöl, Patchouliöl,
Petitgrainöl Paraguay, Sandelholzöl, Weihrauch, Ylang-
Ylang-Oel und sein synthetischer Ersatz, Zitronenöl, etc.

- Alkohole: Citronellol, Geraniol, cis-3-Hexenol, Linalool,
Sandel[®] (3-Isocamphyl-5-cyclohexanol), 2,2,8-Trimethyl-
7-nonen-3-ol, etc.

- Aldehyde: α -Amylzimtaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxy-
citronellal, 2,6,10-Trimethyl-undec-9-en-1-al (Adoxal[®]),
etc.

- Ketone: 3,7,7-Trimethyl-3-[3'-methyl-2'-butenyl]-bi-
cyclo-[4,1,0]-hepten-4-on, α -Jonon, Vertofix[®] (=acetylier-
tes Cedernholzöl), etc.

- Ester: Amylsalicylat, Benzylacetat, Citronellylacetat,
cis-3-Hexenylacetat, 1-Methyl-2-sec-butylcyclohexylacetat,
Methyldihydrojasmonat, Phenyläthylisobutytrat, Phenyl-
äthyltiglat, 2,3,6,6-tetramethylcyclohex-2-en-carbonsäure-
äthylester, 3,6,6-Trimethyl-2-äthyl-cyclohex-2-en-car-

1 bonsäure-äthylester, etc.

-Verschiedene: Eugenol, Limonen, p-Menthan-8-thiol-3-on,
1-Methylcyclododecyl-methyläther, γ -Undecalacton, Am-
5 brettemoschus, Galaxolid[®] (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,-
7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran), Ketonmo-
schus, Musk 174[®] (12-Oxahexadecanolid), etc.

 Die Verbindungen der Formel I lassen sich in weiten
10 Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergen-
tation)-25% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen reichen
können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte darstellen
sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch ge-
ringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit
15 noch höheren Dosierungen, z.B. mit bis zu 40% neuartige
Komplexe aufbauen kann. Die bevorzugten Konzentrationen
bewegen sich zwischen 0,5 und 20%. Die mit I hergestell-
ten Kompositionen lassen sich für alle Arten von par-
fümierten Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne,
20 Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos,
Seifen, Salben, Puder, Zahnpasten, Mundwässer, Desodo-
rantien, Detergentien, Tabak, etc.)

 Die Verbindungen I können demgemäss bei der Herstel-
25 lung von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung
zeigt - unter Verwendung einer breiten Palette bekannter
Riechstoffe, verwendet werden. Bei der Herstellung sol-
cher Kompositionen können die oben aufgeführten bekannten
Riechstoffe nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise
30 verwendet werden, wie z.B. aus W.A. Poucher, Perfumes,
Cosmetics and Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall,
London, 1974 hervorgehend.

1

Beispiel 1

5

10

15

20

In einer für Grignard-Reaktionen üblichen Apparatur werden 14,30 g (0,59 g-Atome) Magnesium in 100 ml Aether vorgelegt. Unter Rühren und unter Schutzgasatmosphäre (N_2) werden anschliessend 99,0 g (0,60 Mol) 1-Bromhexan in 400 ml absolutem Aether so zugetropft, dass der Aether nach Einsetzen der Reaktion ständig schwach siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Min. bei Rückflusstemperatur gehalten, dann auf $10^{\circ}C$ abgekühlt und eine Lösung von 49,1 g (0,50 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 300 ml Aether während 30 Min. so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur ständig zwischen 10° und 25° liegt. Zwecks Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten, dann der Grignard-Komplex mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und Eis zersetzt, die überstehende ätherische Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 105,3 g Rohprodukt, die fraktioniert destilliert werden. Man erhält so 77,8 g (84,4%) olfaktisch gutes 4-Methyl-3-undecen-5-ol vom Siedepunkt $66^{\circ}/0,04$ mmHg.

25

Spektrale Daten: IR : 3340, 2958, 2924, 2858, 1670, 1460, 1378, 1303, 1045, 1002, 854.

MS : $184(M^+, 7)$, 169(2), 155(26), 113(5), 99(100), 81(26), 71(15), 55(17), 43(70), 41(18).

30

Geruch: blumig, fruchtig, grün, an Schokolade erinnernd.

1

Beispiel 2

5 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 3,38 g (0,139 g-Atome) Magnesium in
20 ml Aether und 24,89 g (0,139 Mol) 1-Bromheptan in 80 ml
Aether erhältlich ist, mit 11,90 g (0,12 Mol) 2-Methyl-
2-pentenal in 30 ml Aether umgesetzt.

10

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(29,5 g) ergibt 16,3 g (68,5%) olfaktisch gutes 4-Methyl-
3-dodecen-5-ol vom Siedepunkt $74^{\circ}/0,04$ mmHg.

15 Spektrale Daten: IR.: 3340, 2920, 2850, 1670, 1460,
1375, 1300, 1048, 1010, 852.

MS.: $198(M^{+}, 19)$, 169(25), 127(7), 109(2), 99(100),
81(17), 69(5), 55(8), 43(20), 41(14).

20

Geruch: grün, blumig, fruchtig.

Beispiel 3

25

Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 3,38g (0,139 g-Atome) Magnesium in
20 ml Aether und 26,9 g (0,139 Mol) 1-Bromoctan in 80 ml
Aether erhältlich ist, mit 11,80 g (0,12 Mol) 2-Methyl-
30 2-penten-1-al in 30 ml Aether umgesetzt.

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(28,9 g) ergibt 20,7 g (81,2%) olfaktisch gutes 4-
Methyl-3-tridecen-5-ol vom Siedepunkt $85^{\circ}/0,15$ mmHg.

35

1 Spektrale Daten: IR : 3340, 2920, 2842, 1670, 1458,
1377, 1302, 1112, 1070, 995, 852.

 MS : 212(M^+ ,3), 183(12), 141(3), 99(87), 81(24),
5 71(18), 57(15), 55(22), 43(100), 41(30).

 Geruch: fruchtig, grün, fettig.

10 Beispiel 4

 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 8,03 g(0,33 g-Atome) Magnesium in
100 ml Aether und 58,18 g(0,35 Mol) 2-Bromhexan in
15 250 ml Aether erhältlich ist, mit 28,4 g(0,29 Mol) 2-
Methyl-2-pentenal in 50 ml Aether umgesetzt.

 Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(43,0 g) ergibt 26,4 g(49,4%) olfaktisch gutes 4,6-Di-
20 methyl-3-decen-5-ol vom Siedepunkt 105⁰/12 mmHg.

 Spektrale Daten: IR : 3380, 2958, 2924, 2865, 2855,
1670, 1460, 1378, 1300, 1000, 850.

25 MS : 184(M^+ ,1), 155(1), 109(1) 99(60), 85(3),
81(15), 71(10), 55(18), 43(100), 41(38).

 Geruch: grün, fettig, blumig, fruchtig, an
Schokolade erinnernde Nuancen.

30

Beispiel 5

 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
35 durch Reaktion von 3,38 g(0,139 g-Atome) Magnesium in
20 ml Aether und 24,89 g(0,139 Mol) 2-Bromheptan in 80 ml
Aether erhältlich ist mit 11,90 g (0,12 Mol) 2-Methyl-2-

1 pentenal in 30 ml Aether umgesetzt.

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(28,7 g) ergibt 12,1 g (50,9%) olfaktisch gutes 4,6-Di-
5 methyl-3-undecen-5-ol vom Siedepunkt $65^{\circ}/0,04$ mmHg.

Spektrale Daten: IR : 3380, 2958, 2920, 2860, 1670,
1458, 1385, 1300, 1000 850.

10 MS : $198(M^+, 6)$, 169(37), 99(100), 81(5), 71(4),
55(7), 43(17), 41(15).

Geruch: grün, blumig, fruchtig(Beeren).

15

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 3,38 g (0,139 g-Atome) Magnesium in
20 20 ml Aether und 23,0 g (0,139 Mol) 1-Brom 4-methyl-pen-
tan in 80 ml Aether erhältlich ist, mit 11,9 g (0,12 Mol)
2-Methyl-2-pentalenal in 30 ml Aether umgesetzt.

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
25 (23,2 g) ergibt 17,2 g (77,8%) olfaktisch gutes 2,7-Di-
methyl-7-decen-6-ol (bzw. 4,9-Dimethyl-dec-3-en-5-ol) vom
Siedepunkt $81^{\circ}/0,1$ mmHg.

Spektrale Daten: IR: 3340, 2950, 2922, 2862, 1670,
30 1460, 1385, 1365, 1303, 1068, 1045, 1010, 854.

MS: 184(5), 155(13), 109(3), 99(100), 85(11), 81(32),
71(15), 69(17), 55(18), 43(77), 41(20).

Geruch: grün, fruchtig, blumig, an Schokolade er-
35 innernde Nuance.

1 Beispiel 7

5 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches durch Reaktion von 19,2 g (0,79 g-Atome) Magnesium in 200 ml Aether und 169,9 g (0,80 Mol) 2-Brom-4-methylpentan in 400 ml Aether erhältlich ist, mit 68,0 g (0,69 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 200 ml Aether umgesetzt.

10 Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (137 g) ergibt 54,0 g (42,5%) olfaktisch gutes 2,4,6-Trimethyl-6-nonen-5-ol (bzw. 4,6,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol) vom Siedepunkt 100°/12 mmHg.

15 Spektrale Daten: IR: 3400, 2955, 2922, 2863, 1670, 1460, 1384, 1366, 1065, 1005, 960, 853.

MS: 184 (M⁺, < 0,2), 109 (1), 99 (71), 85 (5), 81 (17), 71 (11), 57 (7), 55 (15), 43 (100), 41 (22).

20 Geruch: grün, fruchtig, nach Beeren, würzig.

Beispiel 8

25 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches durch Reaktion von 6,60 g (0,27 g-Atome) Magnesium in 30 ml Tetrahydrofuran und 28,50 g (0,27 Mol) 3-Methyl-3-buten-1-ylchlorid in 120 ml Tetrahydrofuran erhältlich ist, mit 22,90 g (0,23 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 40 ml Tetrahydrofuran umgesetzt.

30 Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (46,6 g) ergibt 24,1 g (62,3%) olfaktisch gutes 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol vom Siedepunkt 62°/0,03 mmHg.

35 Spektrale Daten: IR : 3340, 2065, 2955, 2922, 2860, 1650, 1440, 1370, 1300, 1060, 1008, 882, 855.

1 MS : 168(M⁺, 2), 150(49), 139(68), 121(15), 112(82),
99(100), 81(40), 69(31), 55(30), 43(50).

5 Geruch: blumig, fruchtig, blätterartig, schwach
bitter, an Kakao erinnernde Nuancen.

Beispiel 9

10 Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 3,38 g(0,139 g-Atome) Magnesium in
20 ml Tetrahydrofuran und 16,5 g(0,139 Mol) cis-3-Hex-
11,8 g(0,12 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 20 ml Tetrahydro-
15 furan umgesetzt.

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(33,1 g) ergibt 12,8 g(58,5%)olfaktisch gutes 4-Methyl-
3,8 (Z)-undecadien-5-ol vom Siedepunkt 58°/0,03 mmHg.

20

Spektrale Daten: IR : 3340, 3000, 2955, 2922, 2862,
1660, 1452, 1302, 1060, 1000, 855 , 720.

25 MS : 182(M⁺, 2), 153(13), 100(18), 99(37), 81(28),
71(20), 69(28), 55(28), 43(100), 41(45).

Geruch: grün, nach Butter, blumig.

30

Beispiel 10

Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion von 7,10 g(0,29 g-Atome) Magnesium in
50 ml Aether und 43,60 g(0,29 Mol) 4-Penten-1-ylbromid
35 in 200 ml Aether erhältlich ist, mit 24,50 g(0,25 Mol)
2-Methyl-2-pentenal in 50 ml Aether umgesetzt.

1 Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(43,7 g) ergibt 29,8 g (70,8%) olfaktisch gutes 4-Methyl-
3,9-decadien-5-ol vom Siedepunkt 101⁰/12 mmHg.

5 Spektrale Daten: IR : 3340, 3075, 2960, 2925, 2860,
1645, 1460, 1304, 1060, 1015, 990, 908, 853.

MS : 168(M⁺, 3), 139(30), 125(8), 99(100), 81(37),
71(17), 69(31), 55(28), 43(92), 41(31).

10

Geruch: grün, metallisch, fettig.

Beispiel 11

15

Analog Beispiel 1 wird das Grignardreagens, welches
durch Reaktion um 6,60 g (0,27 g-Atome) Magnesium in
50 ml Aether und 45,00 g (0,28 Mol) 4-Methyl-3-penten-1-
ylbromid in 150 ml Aether erhältlich ist, mit 23,56 g
20 (0,24 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 70 ml Aether umgesetzt.

Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes
(50,0 g) ergibt 31,7 g (72,4%) olfaktisch gutes 2,7-
Dimethyl-2,7-decadien-6-ol (bzw. 4,9-Dimethyl-3,8-decadien
25 -5-ol) vom Siedepunkt 115⁰/12 mmHg.

Spektrale Daten: IR: 3350, 2960, 2922, 2865, 2855,
1670, 1450, 1375, 1105, 1052, 1005, 855, 829.

30 MS: 182(M⁺, 20), 153(53), 135(16), 125(19), 121(14),
99(55), 97(42), 93(25), 83(37), 81(50), 71(35), 69(60),
55(47), 43(100), 41(62).

Geruch: fettig, aldehydisch, grün, blumig.

35

1

Beispiel 12

5 Analog den vorhergehenden Beispielen werden 0,89 g
(0,037 g-Atome) Magnesium in 5 ml absolutem Aether bei
der Siedetemperatur des Aethers mit einer Lösung von
6,6 g (0,037 Mol) 5-Methyl-4-hexenylbromid in 20 ml abs.
Aether zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Zugabe wird
noch 30 Min. bei Rückflusstemperatur gehalten. Anschlies-
send werden bei Raumtemperatur 3,0 g (0,03 Mol) 2-Methyl-
10 2-pental in 5 ml abs. Aether während 30 Min. so zu-
getropft, dass der Aether wieder zu sieden beginnt. Nach
einer weiteren Stunde Rückflussieren wird das Reaktions-
gemisch abgekühlt, mit Eis und gesättigter Ammoniumchlo-
ridlösung zersetzt und aufgearbeitet. Man
15 erhält so 2,9 g 4,10-Dimethyl-3,9-undecadien-5-ol vom
Siedepunkt $110^{\circ}/0,06$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4705$.

Spektrale Daten: IR : 3360, 1670, 1454, 1380, 1072,
1024, 1000, 864 cm^{-1} .

20

MS : 196 (6, M^+), 167 (13), 149 (5), 125 (26), 99 (35),
96 (25), 82 (100), 81 (52), 69 (31), 55 (37), 43 (71).

25

Geruch: fruchtig (Melone), blumig (Cyclamen), frisch,
grün.

1

Beispiel 13

Grün-blumige Parfumerie-Base

5

Gewichtsteile

	Hydroxycitronellal	250
	Methyl-dihydrojasmonat	250
10	Dipropylenglykol	200
	Bergamottöl	100
	Citronellol	50
	p-Menthan-8-thiol-3-on	10
	Mandarinenöl	10
15	Galbanumöl	10
	Jasmin synthetisch	10
	Palmarosaöl	10
	Mastix absolut	5
	Geraniumöl	5
20	Cyclamenaldehyd	5
	Corianderöl	5
	Phenyläthylisobutyrat	5
	cis-Hexenol 10% in Dipropylenglykol	5
	Basilikumöl	3
25	Cassis-Knospenöl absolut	2
		<hr/>
		935

Der Zusatz von 65 Teilen 4-Methyl-3-undecen-5-ol bewirkt ein Unterstreichen der blumigen Seite der ursprünglichen Komposition. Es entsteht ein vorher nicht erkennbarer Muguet-Charakter.

Durch Zusatz von 65 Teilen 4-Methyl-3,8(Z)-undecadien-5-ol ändert sich der Geruchscharakter der Komposition in eindrucklicher Weise. Es entsteht ein fruchtiger (nach Beeren), würziger Eindruck, und gleichzeitig wird durch

1 Komplexierung mit den Citrusbestandteilen der Komposition
ein Eau -de-Cologne-Effekt bewirkt.

5 Beispiel 14

Allgemein blumige Base

	<u>Gewichtsteile</u>	
10	Dipropylenglykol	200
	Limonen	150
	α -Jonon	60
	Citronellol	50
15	Linalool	50
	Vertofix coeur	50
	Galaxolide 50(1,3,4,6,7,8-Hexahydro- 4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ - 2-benzopyran)	30
20	Benzylacetat	30
	2-Aethyl-3,6,6-trimethyl-2-cyclo - hexen-1-yl-carbonsäureäthylester	30
	Jasmin synthetisch	20
	Keton-moschus	20
25	Phenyläthyltiglat	20
	2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol	15
	Weihrauchharz (50% Dipropylenglykol)	15
	Citronellylacetat	10
	Hexenylacetat (10% Dipropylenglykol)	10
30	Ylang-Ylang-öl	10
	Ylang-Ylang-synthetisch	10
	Zitronenöl	10
	Undecalakton	10
	Cyclamenaldehyd	5
35	Galbanumöl	5
	Sandelholzöl	5
	Jonquille absolut (10% Dipropylenglykol)	5

1	Ciste Labdanumöl	5
	Adoxal (10% Dipropylenglykol)	<u>5</u>
		830

5 170 Teile 4-Methyl-3-dodecen-5-ol unterstreichen in obiger Komposition den Sandel-blumigen Komplex und verstärken damit den gewünschten Eindruck dieser Komposition.

10 170 Teile 4,6,8-Trimethyl-3-nonen-5-ol bewirken dagegen einen sehr verblüffenden Effekt in der Base: trotz des sehr grünen Charakters dieser Substanz entsteht in der Base ein sehr angenehm beeriger, auch kosmetisch grün-blumig wirkender Geruchskomplex, der sich gut für Seifen eignet.

15 Der Zusatz von 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol bewirkt eine Betonung des grün-blumigen Aspektes, d.h. die neue Verbindung komplexiert mit anderen Komponenten (z.B. mit Galbanum) der Grundbase.

20 Beispiel 15

Parfumerie (Chypre) Base

		<u>Gewichtsteile</u>
25	1-Methyl-1-methoxy-cyclododecan	200
	Bergamottöl	150
	Hydroxycitronellal	100
	Citronellol	80
30	Petitgrainöl	60
	12-oxa-hexadecanolid	60
	Corianderöl	40
	Galbanumöl	40
	Zedernholzöl	40
35	Patchouliöl	40
	Zitronenöl	40

1	Elemiöl	10
	Eichenmoos absolut	10
	Fichtennadelöl	<u>125</u>
		995
5	Der Zusatz von 5 Teilen 4-Methyl-3-undecen-5-ol bewirkt eine Auffrischung der grünen und krautigen Aspekte dieser Komposition.	
10	5 Teile 4,6,8-Trimethyl-3-nonen-5-ol andererseits bewirken in dieser Base eine viel grössere Diffusion, die neue Base wirkt viel frischer, grüner und auch krautig, so dass sie für ein modernes Herren-Cologne sehr geeignet ist. Der Effekt ist ähnlich mit dem mit 4-Methyl-3-undecen-	
15	5-ol erzielten, aber wesentlich ausgeprägter.	

Beispiel 16

20	Parfumerie-Base Richtung Fougère	
		<u>Gewichtsteile</u>
	Lavendelöl	200
25	Amylsalicylat	180
	Baummoos 50% in Dipropylenglykol	100
	Citronellol	100
	Geraniol	80
	Ambrettemoschus	80
30	Bergamottöl	80
	α-Jonon	80
	α-Amylzimtaldehyd	25
	Eugenol	25
35	Metambrate [®] Giv (1-Acetoxy-1-methyl-2-sec. butyl-cyclohexan)	<u>20</u>
		970

1 Gibt man zu dieser Fougère-Komposition 30 Teile
4-Methyl-3-undecen-5-ol, so wird diese viel frischer und
grüner ; sie erhält mehr Volumen (wesentlich verstärkte
Diffusion) und wirkt dadurch viel stärker als die Kompo-
5 sition ohne Zusatz.

4,6,8-Trimethyl-3-nonen-5-ol wirkt durch ein Unterstrei-
chen speziell der krautigen Note. Der Zusatz vermittelt
so der Fougère-Komposition mehr Leben.
10

Beispiel 17

Parfumeriekomposition Typ Cologne

15

Gewichtsteile

	Dipropylenglykol	450
	Myrascone [®] Giv (2-Aethyl-3,6,6-tri-	
20	methyl-cyclohexen-1-yl-carbonsäure-	
	äthylester)	80
	Galaxolide 50 [®]	60
	Hydroxycitronellal	60
	Madrox [®] Giv (1-Methyl-1-methoxy-cyclo-	
25	dodecan)	60
	Sandela	60
	Bergamottöl	60
	Fichtennadelöl	30
	Ketonmoschus	30
30	Givescone [®] Giv	30
	3,7,7-Trimethyl-3-[3'-methyl-2'-bu-	
	tenyl]-bicyclo 4.1.0 -heptan-4-on	
	(Isomerengemisch)	20
	Petitgrainöl	15
35	p-Menthan-8-thiol-3-on	5
	Baum-Moos absolut	5
		<u>965</u>

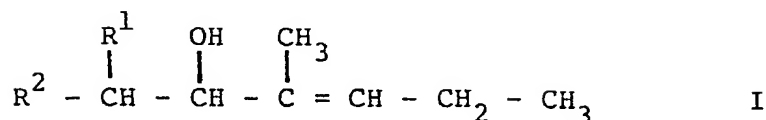
1 Ein Zusatz von 35 Teilen 4-Methyl-3-undecen-5-ol wirkt durch blumige Nuancierung dieses Eau-de-Cologne - Typs und unterstreicht damit dessen femininen Charakter.

5 Durch Zusatz von 35 Teilen 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol wird die Cologne-Base dagegen in der Folge viel würziger und krautiger. Sie wirkt sehr viel frischer und belebter und tendiert jetzt viel mehr in Richtung Herren-Eau-de-Cologne.

10

Patentansprüche

1 1. Verbindungen der Formel



5 worin R^1 für Wasserstoff und R^2 für geradkettiges oder endständig einmal verzweigtes C_{5-7} -Alkyl oder C_{4-7} -Alkenyl steht, oder R^1 Methyl und R^2 geradkettiges oder endständig einmal verzweigtes C_{4-7} -Alkyl ist.

10 2. 4-Methyl-undec-3-en-5-ol.

3. 4,6-Dimethyl-dec-3-en-5-ol.

4. 4,9-Dimethyl-dec-3-en-5-ol.

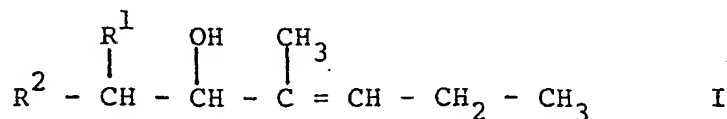
15 5. 4,6,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol.

6. 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol.

20 7. Eine Verbindung ausgewählt aus 4-Methyl-dodec-3-en-5-ol, 4-Methyl-tridec-3-en-5-ol, 4,6-Dimethyl-undec-3-en-5-ol, 4,7,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol, 4-Methyl-3,9-decadien-5-ol, 4-Methyl-3,8-undecadien-5-ol, 4,9-Dimethyl-3,8-decadien-5-ol, 4,10-Dimethyl-3,9-undecadien-5-ol.

25

8. Verbindungen der Formel

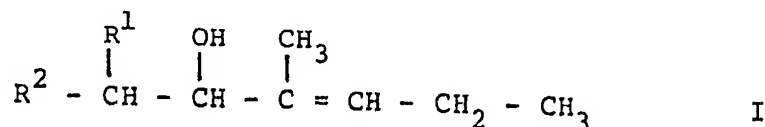


worin R^1 für Wasserstoff und R^2 für geradkettiges oder endständig einmal verzweigtes C_{5-7} -Alkyl

1 oder C₄₋₇ - Alkenyl steht, oder R¹ Methyl
und R² geradkettiges oder endständig einmal verzweig-
tes C₄₋₇-Alkyl darstellt,
als Riechstoffe.

5

9. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einer Verbindung der Formel



10 worin R¹ für Wasserstoff und R² für geradkettiges
oder endständig einmal verzweigtes C₅₋₇-Alkyl
oder C₄₋₇ - Alkenyl steht, oder R¹ Methyl
und R² geradkettiges oder endständig einmal verzweig-
tes C₄₋₇-Alkyl darstellt.

15 10. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 4-Methyl-undec-3-en-5-ol.

11. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 4,6-Dimethyl-dec-3-en-5-ol.

20

12. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 4,9-Dimethyl-dec-3-en-5-ol.

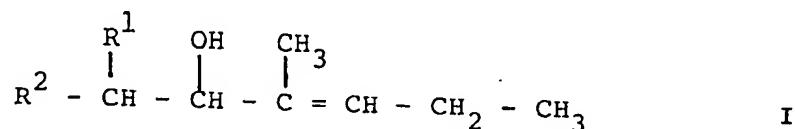
13. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 4,6,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol.

25

14. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol.

15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der
Formel

30

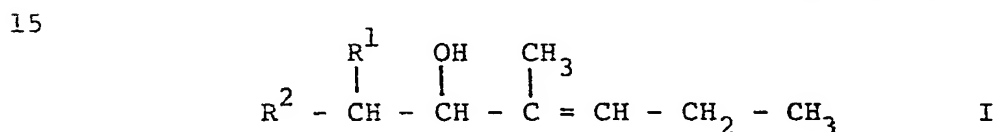


- 1 worin R^1 für Wasserstoff und R^2 für geradkettiges
 oder endständig einmal verzweigtes C_{5-7} -Alkyl
 oder C_{4-7} - Alkenyl steht, oder R^1 Methyl
 und R^2 geradkettiges oder endständig einmal verzweig-
 5 tes C_{4-7} -Alkyl darstellt,
 dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-2-pentenal mit
 einer Verbindung der Formel



- worin R^1 und R^2 obige Bedeutung besitzen und X für
 10 Halogen steht,
 umsetzt.

16. Verwendung von Verbindungen der Formel



- worin R^1 für Wasserstoff und R^2 für geradkettiges
 oder endständig einmal verzweigtes C_{5-7} -Alkyl
 oder C_{4-7} - Alkenyl steht, oder R^1 Methyl
 und R^2 geradkettiges oder endständig einmal verzweig-
 20 tes C_{4-7} -Alkyl darstellt,
 als Riechstoffe.

17. Verwendung von 4-Methyl-undec-3-en-5-ol als
 Riechstoff.

25

18. Verwendung von 4,6-Dimethyl-dec-3-en-5-ol als
 Riechstoff.

19. Verwendung von 4,9-Dimethyl-dec-3-en-5-ol als
 30 Riechstoff.

1 20. Verwendung von 4,6,8-Trimethyl-non-3-en-5-ol als
Riechstoff.

5 21. Verwendung von 2,6-Dimethyl-1,6-nonadien-5-ol
als Riechstoff.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0086945

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 0328

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X, P	EP-A-0 045 453 (GIVAUDAN) * Ganzes Dokument * -----	1-21	C 07 C 33/03 C 07 C 29/40 A 61 K 7/46 C 11 B 9/00 A 23 L 1/226
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			A 23 L 1/226 A 61 K 7/46 C 07 C 29/40 C 07 C 33/03 C 11 B 9/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 28-04-1983	Prüfer KNAACK M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			